

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(A utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction.)

2.100.198

(21) N° d'enregistrement national :
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

71.24327

(15) BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

(22) Date de dépôt..... 2 juillet 1971, à 15 h 57 mn.
Date de la décision de délivrance..... 21 février 1972.
Publication de la délivrance..... B.O.P.I. — «Listes» n. 11 du 17-3-1972.

(51) Classification internationale (Int. Cl.)... C 11 d 3/00//B 67 c 1/00; C 02 b 5/00.

(71) Déposant : ATLAS CHEMICAL INDUSTRIES, INC. Constituée selon les lois de l'État de Delaware, USA, résidant aux États-Unis d'Amérique.

(73) Titulaire : *Idem* (71)
(74) Mandataire : Langner Parry, 7, rue de la Paix, Paris (2).

(54) Composition de séquestrants.

(72) Invention de : Thomas Franklin Rutledge.

(33) (32) (31) Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 2 juillet 1970, n. 52.088 au nom de Thomas Franklin Rutledge.*

Cette invention concerne des compositions de séquestrant.

Elle concerne plus particulièrement des compositions de séquestrant contenant un acide ou un sel soluble dans l'eau de cet acide qui est un acide dicarboxylique polyhydroxylé ayant de 5 à 8 atomes de carbone ou un cétoacide monocarboxylique polyhydroxylé.

Le nettoyage industriel de bouteilles par des industries exigeant la remise en état de la verrerie repose sur l'emploi d'une solution caustique forte suivie d'un rinçage. Ces méthodes de lavage sont généralement satisfaisantes pourvu qu'on s'arrange à empêcher la précipitation de sels de calcium, de magnésium, d'aluminium, de fer et d'autres constituants métalliques insolubles. En l'absence de ces mesures, les sels métalliques insolubles sont précipités sous forme de dépôts tant sur les verres que sur les machines à laver. Ainsi, on emploie normalement des séquestrants combinés aux solutions caustiques pour empêcher la précipitation de sels métalliques insolubles.

On utilise largement les acides polyhydroxylés tels que l'acide gluconique pour séquestrer les ions calcium dans les solutions basiques. Les formulations de détergent utilisées pour le lavage des bouteilles contiennent fréquemment de l'acide gluconique (gluconate de sodium dans le milieu basique). L'acide gluconique est un bon séquestrant des ions calcium, mais il n'est de loin pas aussi bon que l'acide alpha-cétogluconique et les 25 acides polycarboxyliques polyhydroxylés tels que l'acide saccharique et l'acide mucique. Toutefois ces acides plus efficaces sont considérablement plus coûteux que l'acide gluconique.

On a maintenant découvert selon la présente invention que certains mélanges de séquestrants présentent de façon tout à fait 30 inattendue un comportement amélioré ou synergique en ce qui concerne la séquestration des ions calcium dans les solutions basiques. On a maintenant découvert que des mélanges contenant une quantité mineure d'un séquestrant puissant et une quantité majeure d'un séquestrant relativement faible sont en fait 35 réellement aussi efficaces que le séquestrant puissant tout seul. Ainsi on peut maintenant fabriquer d'excellents séquestrants en utilisant un mélange d'une quantité majeure d'au moins un séquestrant relativement faible et d'une quantité mineure d'au moins un séquestrant plus puissant. Ainsi un mélange d'acide gluconique 40 et d'une quantité mineure d'acide saccharique est presque aussi

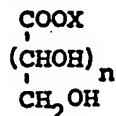
efficace que l'acide saccharique pur seul pour séquestrer les ions calcium. Il s'agit là de la première observation connue de synergisme dans les mélanges de séquestrants organiques.

Les nouvelles compositions de la présente invention 5 comprennent un mélange de :

(1) un composé choisi dans le groupe constitué par l'acide citrique, l'acide tartrique, les acides monocarboxyliques polyhydroxylés contenant de 6 à 8 atomes de carbone, et les sels desdits acides solubles dans l'eau, et

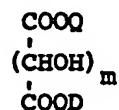
10 (2) un composé choisi dans le groupe constitué par les acides dicarboxyliques polyhydroxylés contenant de 5 à 8 atomes de carbone, les cétoacides monocarboxyliques polyhydroxylés contenant de 6 à 8 atomes de carbone, et les sels solubles dans l'eau desdits acides.

15 Parmi les exemples d'acides monocarboxyliques polyhydroxylés qu'on peut utiliser dans les compositions de cette invention, citons l'acide gluconique, l'acide gulonique, l'acide glucoheptanoïque, et l'acide glucooctanoïque. Une classe préférée d'acides monocarboxyliques polyhydroxylés et de leurs sels solubles dans 20 l'eau, qu'on peut utiliser comme constituants des compositions séquestrantes de cette invention, comprend les composés caractérisés par la formule générale suivante :



25 dans laquelle n est un entier de 4 à 6 et X est l'hydrogène ou un cation.

Parmi les exemples d'acides dicarboxyliques polyhydroxylés qu'on peut utiliser dans les compositions de cette invention, 30 citons l'acide arabotrihydroxyglutarique, l'acide saccharique, l'acide mucique, l'acide allomucique, l'acide talomucique, l'acide 2,3,4,5,6-pentahydroxy-heptanedioïque, et l'acide 2,3,4,5,6,7-heptahydroxyoctanedioïque. Une classe préférée 35 d'acides dicarboxyliques polyhydroxylés et de leurs sels solubles dans l'eau qu'on peut utiliser comme constituant de la composition séquestrante de cette invention comprend les composés caractérisés par la formule générale suivante :



dans laquelle m est 3 ou 4 et Q et D sont indépendamment l'hydrogène ou un cation.

Parmi les exemples de cétoacides monocarboxyliques polyhydroxylés, citons l'acide 2-cétogulonique, l'acide 2-céto-⁵gluconique, l'acide 5-cétogluconique, l'acide 2-céto-¹⁰glucoheptanoïque, l'acide 3-cétogluconique, l'acide 4-cétogluconique, l'acide 3-cétogulonique, et l'acide 4-cétogulonique. Un cétoacide préféré est l'acide 2-cétogluconique.

Etant donné le fait que les compositions séquestrantes de cette invention sont normalement utilisées en combinaison avec des solutions caustiques fortes, il importe peu qu'on emploie les séquestrants sous la forme d'acide libre ou sous la forme de sel. Ainsi, on peut employer les composés (1) et (2) décrits ci-dessus sous la forme d'acide libre ou sous la forme de sel soluble dans l'eau. Parmi les exemples de ces sels, citons les sels de métaux alcalins et les sels d'ammonium. Une classe préférée de sels comprend les sels de sodium et les sels de potassium.

Les quantités de composés (1) et (2) décrits ci-dessus qu'on peut employer dans les compositions séquestrantes de cette invention peuvent varier dans une large gamme et dépendent quelque peu de la combinaison spécifique de séquestrants utilisés, du prix du séquestrant, et du système particulier dans lequel on emploie la composition séquestrante. En général, le rapport pondéral du composé (1) au composé (2) n'est pas supérieur à environ 100 et est au moins d'environ 0,05, et de préférence d'au moins environ 1. Un rapport pondéral particulièrement préféré du composé (1) au composé (2) est d'environ 2 à environ 10.

Une composition préférée de cette invention comprend un mélange d'environ 75 parties en poids d'acide gluconique ou d'un sel soluble dans l'eau de cet acide, et d'environ 25 parties en poids d'acide saccharique ou d'un sel soluble dans l'eau de cet acide.

Afin que les hommes de l'art puissent mieux comprendre la mise en œuvre de la présente invention, on va donner les exemples suivants. Ces exemples ne sont donnés qu'à titre d'illustration et toute énumération spécifique de détails donnés ici ne doit pas être interprétée comme une limitation du cadre de cette invention. Toutes les parties et pourcentages sont exprimés en poids sauf 40 spécifications contraires.

71 24327

2100198

Dans les exemples suivants, l'aptitude à séquestrer l'ion calcium que présentent les diverses compositions est déterminée par titrage de 0,2 gramme de l'agent actif par une solution d'acétate de calcium à 1% et une solution caustique à 3% selon 5 une version modifiée d'un essai décrit par Mehltretter et al., Industrial Engineering Chemistry, 45, 2782 (1953). On prépare une solution de réserve à 2% du séquestrant, et on dilue 10 ml de cette solution de réserve avec 10 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium à 6% et 2 ml d'une solution d'oxalate de sodium à 2%.

10 On agite mécaniquement la solution diluée, et on ajoute une solution d'acétate de calcium titrée à 1% par l'intermédiaire d'une seringue fixée à une pompe de seringue à vitesse constante jusqu'à ce qu'on observe un léger trouble dans la solution. La quantité d'ion calcium ajoutée est une mesure du pouvoir 15 séquestrant que possède le séquestrant essayé. On attribue arbitrairement au gluconate de sodium, étalon de l'industrie, un indice séquestrant de l'ion calcium de 1,00. Le pouvoir séquestrant de l'ion calcium que possèdent les autres séquestrants est calculé en se basant sur le gluconate de sodium. Ainsi le 20 saccharate disodique a un indice de 2,72 qui indique que le saccharate disodique est 2,72 fois plus efficace que le gluconate de sodium. Le pouvoir séquestrant de l'ion calcium calculé est déterminé par addition du pouvoir séquestrant de l'ion calcium théorique de chaque constituant de la composition séquestrante.

25 On obtient par exemple le pouvoir séquestrant de l'ion calcium calculé que possède un mélange de 0,1 partie d'acide sachharique et de 0,1 partie d'acide gluconique en ajoutant la moitié du pouvoir séquestrant de 0,2 partie d'acide saccharique et la moitié du pouvoir séquestrant de 0,2 partie d'acide gluconique ($2,72/2 + 30 1,00/2 = 1,86$). On obtient l'indice de synergisme en soustrayant le pouvoir séquestrant de l'ion calcium calculé du pouvoir séquestrant de l'ion calcium observé ($2,47 - 1,86 = +0,61$). Les résultats obtenus sont indiqués sur les tableaux suivants.

71 24327

5

2100198

TABLEAU I

Pouvoir séquestrant des ions calcium que possèdent le saccharate de sodium, le gluconate de sodium et leurs mélanges		0	5	10	15	25	30	50	60	75	100
Pourcentage de saccharate de sodium	100	75	60	50	30	25	15	10	5	0	
Pourcentage de gluconate de sodium	0	25	40	50	70	75	85	90	95	100	
Pouvoir séquestrant de 1'ion calcium (Gluconate = 1,0)	2,72	2,61	2,47	2,47	2,72	2,75	1,83	1,75	1,19	1,00	
Pouvoir séquestrant de 1'ion calcium (calculé)	2,29	2,03	1,86	1,52	1,43	1,26	1,17	1,09			
Indice de synergisme	+0,32	+0,44	+0,61	+1,21	+1,32	+0,57	+0,58	+0,10			

TABLEAU II

Pouvoir séquestrant des ions calcium que possèdent le 2-cétogulonate de sodium,
le gluconate de sodium et leurs mélanges

Pourcentage de 2-cétogulonate	100	30	25	15	0
Pourcentage de gluconate	0	70	75	85	100
Pouvoir séquestrant de l'ion calcium (gluconate = 1,0)	2,35	1,72	1,86	1,95	1,00
Pouvoir séquestrant de l'ion calcium, calculé		1,42	1,35	1,27	
Indice de synergisme	+0,30	+0,51	+0,68		

71 24327

2100198

7

TABLEAU III
 Pouvoir séquestrant des ions calcium que possèdent le mucate de sodium, le tartrate de sodium et de potassium et leurs mélanges

Pourcentage de mucate de sodium	100	40	20	15	10	0
Pourcentage de tartrate de KNa	0	60	80	85	90	100
Pouvoir séquestrant de l'ion calcium (Gluconate = 1,00)	2,82	2,20	1,88	1,88	1,40	1,25
Pouvoir séquestrant de l'ion calcium, calculé			1,88	1,56	1,48	
Indice de synergisme		+0,32	+0,32	+0,40		

On peut utiliser les compositions séquestrantes de cette invention selon l'une des nombreuses manières connues de la technique d'utilisation de séquestrants. On peut par exemple utiliser les compositions de séquestrant seules ou combinées 5 à des agents de mouillage, des surfactifs, des adjuvants pour détergents, des compositions de détergents, et d'autres ingrédients qu'on utilise dans la technique en combinaison avec les séquestrants.

Quoique cette invention ait été décrite avec référence aux séquestrants et à des mélanges spécifiques de séquestrants, 10 il est bien entendu que de nombreux autres séquestrants et mélanges de séquestrants peuvent être substitués aux séquestrants décrits.

71 24327

REVENDICATIONS

1. Une composition de séquestrant contenant un acide carboxylique polyhydroxylé qui est un acide dicarboxylique polyhydroxylé ayant de 5 à 8 atomes de carbone, ou un cétoacide monocarboxylique 5 polyhydroxylé ayant de 6 à 8 atomes de carbone, ou un sel soluble dans l'eau dudit acide, caractérisée par le fait qu'elle contient un second acide qui est l'acide citrique, l'acide tartrique, ou un acide monocarboxylique polyhydroxylé contenant de 6 à 8 atomes de carbone, ou un sel soluble dans l'eau dudit acide.

10 2. Une composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le rapport pondéral du second acide à l'acide polyhydroxylé est au moins égal à un.

3. Une composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que le rapport est de 2 à 10.

15 4. Une composition selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisée par le fait que l'acide monocarboxylique polyhydroxylé a la formule:

$$\begin{array}{c}
 \text{COOX} \\
 | \\
 (\text{CHOH})_n \\
 | \\
 \text{CH}_2\text{OH}
 \end{array}$$

20 dans laquelle n est de 4 à 6 et dans laquelle X est l'hydrogène ou un cation.

5. Une composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le second acide est l'acide gluconique ou un sel soluble dans l'eau de cet acide.